#### (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international





(43) Date de la publication internationale 18 août 2005 (18.08.2005)

PCT

# (10) Numéro de publication internationale WO 2005/075881 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: F17C 3/06
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/050745

(22) Date de dépôt international:

22 décembre 2004 (22.12.2004)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

- français
- (30) Données relatives à la priorité : 0450069 12 janvier 2004 (12.01.2004) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE

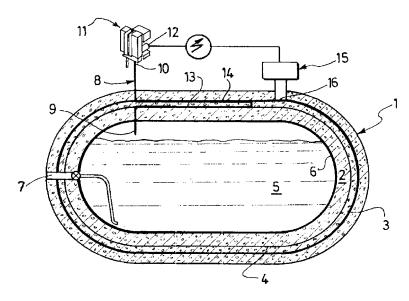
**ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75, Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): ALLI-DIERES, Laurent [FR/FR]; Le Château, 1280, route d'Uriage, F-38410 Uriage les Bains (FR). RAVEX, Alain [FR/FR]; 5bis, rue du Champlars, F-38240 Meylan (FR).
- (74) Mandataire: LE MOENNER, Gabriel; 75, Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: HYDROGEN STORAGE INSTALLATION FOR FEEDING FUEL CELL AND MOTOR VEHICLE COMPRISING SAME

 $(\mathbf{54})$  Titre : INSTALLATION DE STOCKAGE D'HYDROGENE POUR L'ALIMENTATION DE PILE A COMBUSTIBLE ET VEHICULE L'INCORPORANT



(57) Abstract: The invention concerns a hydrogen storage installation for feeding fuel cell (11) in particular for motor vehicles, comprising a liquid hydrogen tank including a light insulation shell made of foam (2) incorporating at least one metal screen (3, 4), and a gaseous hydrogen discharge circuit (8) connected to the hydrogen input of the fuel cell (11) and having at least one portion (14; 13) in thermal exchange relationship with the screen (3, 4), the latter being likewise placed in thermal exchange relationship with the cold part (16) of an electrical refrigerating machine (15) supplied with electric current by the fuel cell (11). The invention is applicable to motor vehicles powered by electric power of a fuel cell.

## WO 2005/075881 A1



MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,

SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée:

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé: L'installation de stockage d'hydrogène pour l'alimentation d'une pile à combustible (11), notamment pour véhicules automobiles, comprend un réservoir d'hydrogène liquide comportant une enveloppe isolante légère en mousse (2) incorporant au moins un écran métallique (3, 4), et un circuit (8) d'évacuation d'hydrogène gazeux relié à l'entrée d'hydrogène de la pile à combustible (11) et ayant au moins une portion (14; 13) en relation d'échange thermique avec l'écran (3; 4), ce dernier étant également placé en relation d'échange thermique avec la partie froide (16) d'une machine frigorifique électrique (15) alimentée en courant électrique par la pile à combustible (11). Application notamment aux véhicules mus par l'énergie électrique d'une pile à combustible.

Installation de stockage d'hydrogène pour l'alimentation de pile à combustible et véhicule l'incorporant

5

La présente invention concerne les installations de stockage d'hydrogène, notamment pour l'alimentation de pile à combustible, plus particulièrement pour applications automobiles.

10

Pour les applications embarquées, l'hydrogène, servant à l'alimentation de moteurs à combustion interne et/ou de piles à combustibles servant ou participant à la propulsion ou à l'élaboration de puissance électrique embarquée, est stockable sous forme gazeuse ou sous forme liquide.

Le stockage sous forme gazeuse impose des pressions très élevées se traduisant par un alourdissement et une conformation imposée des réservoirs.

15

Le stockage sous forme liquide permet le stockage sous faible pression, proche de la pression atmosphérique, mais impose une parfaite isolation pour maintenir le liquide dans le réservoir à une température proche de 20K. Jusqu'à présent, on a eu donc recours à des réservoirs également sophistiqués, à conformation imposée, avec des inter-parois sous-vide, ce qui obère grandement les coûts de fabrication.

20

La présente invention a pour objet de proposer une installation de stockage de coûts réduits, permettant l'utilisation d'un réservoir léger disposant d'une isolation de moindre performance, et donc simple à mettre en œuvre et économique à fabriquer, mais garantissant toutefois un maintien en froid convenable à la pression proche de la pression atmosphérique, pour profiter d'un fluide cryogène liquide.

25

30

Pour ce faire, selon l'invention, l'installation comprend : un réservoir d'hydrogène liquide comportant une enveloppe isolante en matériau cellulaire incorporant au moins un premier écran métallique ; une canalisation d'extraction de l'hydrogène liquide ; un circuit d'évacuation d'hydrogène gazeux, relié à l'entrée d'hydrogène d'une pile à combustible et ayant au moins une portion en relation d'échange thermique avec le premier écran ; et une machine frigorifique

électrique connectée à la pile à combustible et ayant au moins une partie froide en relation d'échange thermique au moins avec le premier écran.

Selon d'autres aspects de l'invention :

5

10

15

20

25

30

- le réservoir comprend au moins un second écran thermique également en relation d'échange thermique avec une portion du circuit d'évacuation d'hydrogène gazeux ;
- au moins un des écrans thermiques est composé d'un assemblage sandwich d'au moins deux plaques métalliques comportant avantageusement des zones déformées en gouttière constituant au moins une partie des portions du circuit d'évacuation d'hydrogène gazeux en relation d'échange thermique avec l'écran thermique correspondant.

La présente invention concerne également un véhicule comprenant une installation de stockage d'hydrogène du type ci-dessus, la pile à combustible participant avantageusement à la propulsion dudit véhicule.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description suivante de modes de réalisation, donnée à titre illustratif mais nullement limitatif, faite en relation avec les dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique, en coupe verticale pour le réservoir, d'une installation selon l'invention ; et
- la figure 2 est une vue schématique en perspective et en coupe partielle d'un mode de réalisation d'un écran thermique selon l'invention.

L'installation représentée schématiquement sur la Figure 1 comporte un réservoir, généralement désigné par la référence 1, de forme quelconque, dont la paroi épaisse est constituée par une masse conformée de mousse thermoplastique multi-couches, en forme de coque à résistance de forme, généralement désignée par la référence 2, dans laquelle sont noyés au moins un, avantageusement au moins deux écrans thermiques 3 extérieur et 4 intérieur. Le matériau de la mousse est avantageusement une mousse polyuréthane à cellules fermées. Le matériau des écrans est avantageusement un alliage métallique conducteur à base de cuivre ou aluminium.

L'écran intérieur 4 peut être agencé pour servir d'enveloppe résistant à la pression. Dans ce cas, la couche d'isolation interne de la masse d'isolant 2 est

3

en contact direct avec l'hydrogène liquide dans la cavité interne 5 du réservoir 1, ce qui peut permettre d'éviter l'installation d'une enveloppe métallique interne telle que 6. Le réservoir 1 est classiquement pourvu d'une canalisation 7 d'extraction de l'hydrogène liquide, muni d'une vanne, traversant l'épaisseur de mousse.

5

10

15

20

25

30

Selon un aspect de l'invention, le réservoir 1 comporte en outre un circuit 8 d'évacuation de l'hydrogène gazeux se trouvant au-dessus de la masse d'hydrogène liquide, ayant donc une extrémité interne 9 débouchant dans la partie haute du réservoir et une extrémité extérieure 10 reliée à l'entrée d'hydrogène d'une pile à combustible 11 fournissant, en sortie de bornes 12, de l'énergie électrique. Le circuit 8 comporte avantageusement un clapet de surpression pour une mise à l'air de l'hydrogène gazeux quand la pression dans la cavité 5 atteint une valeur maximale déterminée, typiquement d'environ 3,5 bars.

Le circuit 8 comporte une portion intérieure 13 courant le long de l'écran intérieur 4, en relation d'échange thermique avec ce dernier, ainsi qu'une portion aval 14 courant le long de l'écran extérieur 3 et en relation d'échange thermique avec ce demier.

Selon un autre aspect de l'invention, une machine frigorifique 15, par exemple du type pulse-tube, Stirling ou Brighton, alimentée par l'énergie électrique disponible aux bomes de sortie 12 de la pile 11, est associée au réservoir 1 (avantageusement monté sur ce dernier), avec son bout froid 16 pénétrant dans l'enveloppe de mousse du réservoir 1, pour venir en relation d'échange thermique avec au moins l'écran externe 3. On comprendra de ce qui précède, que les écrans thermiques 3 et 4 sont en permanence refroidis par le débit d'hydrogène gazeux évacué par le circuit 8, et en outre, au moins temporairement, par la machine frigorifique 15 exploitant l'énergie électrique « offerte » par l'hydrogène gazeux s'évaporant dans le réservoir 1 et alimenter la pile à combustible 11.

L'installation selon l'invention permet donc de réaliser facilement un réservoir 1 de forme libre (n'étant pas soumis à la pression), susceptible donc de s'intégrer au mieux dans les espaces disponibles des véhicules, de faibles coûts de fabrication (par exemple par simple projection de mousse au lieu de

4

l'application minutieuse de nombreuses multi-couches selon les techniques connues) et évitant les opérations classiques, longues et dispendieuses, de mise sous-vide et de vérification du maintien sous vide. De plus, en raison de l'absence de vide, les performances thermiques du réservoir ne sont pas significativement dégradées en cas de choc ponctuel, assurant ainsi une sécurité accrue aux véhicules.

5

10

15

20

Les écrans thermiques 3 et 4 sont typiquement réalisés par l'assemblage de plaques minces d'aluminium et/ou de cuivre. Selon un aspect de l'invention, comme représenté sur la figure 2, l'écran thermique, en l'occurrence l'écran 3, est constitué par un assemblage de trois plaques métalliques 31, 32 et 33, au moins une des plaques externes 31 et/ou 33 étant gaufrée pour présenter des déformations longitudinales en gouttière 34, 35 délimitant, avec la plaque intermédiaire 32 ou avec l'autre plaque extérieure 33 dans le cas où la plaque intermédiaire 32 comporte des évidements longitudinaux 36, des canaux 14A, 14B constituant au moins en partie la portion 14 de circuit 8 d'évacuation d'hydrogène gazeux. Cet agencement évite les problèmes de jonction entre des tubulures distinctes et les écrans thermiques, favorise grandement les relations d'échange thermique entre le gaz circulant et l'écran, et rigidifie ce dernier.

Bien que l'invention ait été décrite en relation avec des modes de réalisation particuliers, elle ne s'en trouve pas limitée mais est susceptible de modifications et variantes qui apparaîtront à l'homme du métier dans le cadre des revendications ci-après.

WO 2005/075881

5

10

15

20

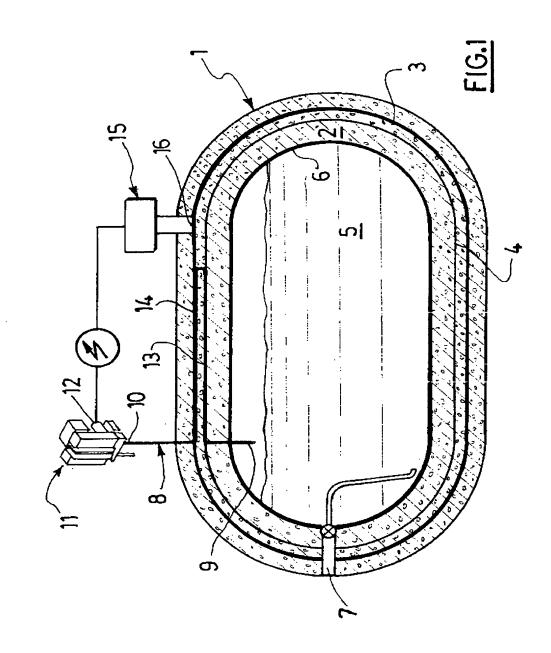
25

### REVENDICATIONS

- Installation de stockage d'hydrogène comprenant :
- un réservoir d'hydrogène liquide (1) comportant une enveloppe isolante (2) en matériau cellulaire incorporant au moins un premier écran métallique (3),
  - une canalisation (7) d'extraction de l'hydrogène liquide,
- un circuit (8) d'évacuation d'hydrogène gazeux, relié à l'entrée d'hydrogène d'une pile à combustible (11) et ayant au moins une portion (14) en relation d'échange thermique avec le premier écran,
- une machine frigorifique électrique (15) reliée à la pile à combustible (11) et ayant au moins une partie froide (16) en relation d'échange thermique au moins avec le premier écran (3).
- 2. Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le réservoir comprend au moins un second écran thermique (4) également en relation d'échange thermique avec une portion (13) du circuit d'évacuation (8).
- 3. Installation selon la revendication 2, caractérisée en ce que le deuxième écran thermique (4) est disposé à l'intérieur du premier écran thermique (3).
- 4. Installation selon la revendication 3, caractérisée en ce que le deuxième écran thermique (4) est une enveloppe à résistance de forme.
- 5. Installation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'enveloppe isolante (2) est constituée d'au moins deux couches de mousse de polyuréthane.
- 6. Installation selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisée en ce qu'au moins un des premier et second écrans thermiques (3;4) est composé d'un assemblage d'au moins deux plaques métalliques (31, 32).
- 7. Installation selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'au moins une partie (14A;14B) de la portion (14;13) de circuit (8) en relation d'échange thermique avec l'écran (3;4) est formé par des zones déformées en gouttière (34;35) desdites plaques (31;32).

6

- 8. Véhicule comprenant une installation de stockage d'hydrogène selon l'une des revendications précédentes.
- 9. Véhicule selon la revendication 8, caractérisé en ce que la pile à combustible participe à la propulsion du véhicule.



2/2

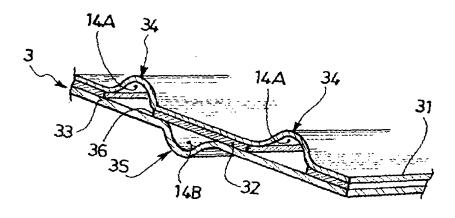


FIG.2

## **INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Internati oplication No PCT/FR2004/050745

A. CLASSI IPC 7	FIZE F17C3/06		
According to	D International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 7	commentation searched (classification system followed by classification $F17C$	on symbols)	
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included in the fields searched	
	ata base consulted during the international search (name of data baternal, WPI Data	se and, where practical, search terms used)	
C DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	·	
Category °			
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages Relevant to claim No	•
X	NL 1 018 316 C (KEMA NV) 13 January 2003 (2003-01-13) the whole document	1-6,8,9	
Α	the whole document	7	
Α	US 4 386 309 A (PESCHKA WALTER) 31 May 1983 (1983-05-31)		
Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.	
° Special ca	tegories of cited documents:	*T* later document published after the international filing date	
	ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
filing d		"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to	
which	int which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified)	involve an inventive step when the document is taken alone  'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the	
other r		document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled in the art.	
later th	ent published prior to the international filling date but an the priority date claimed	*&* document member of the same patent family	
	actual completion of the international search  1 April 2005	Date of mailing of the international search report  21/04/2005	
	nailing address of the ISA	Authorized officer	
rume and n	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Authorized officer	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Nicol, B	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internati Application No
PCT/FR2004/050745

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
NL 1018316	С	13-01-2003	NL	1018316 C2	13-01-2003
US 4386309	A	31-05-1983	DE FR GB JP JP JP	3022802 A1 2485158 A1 2079429 A ,B 1270455 C 57061899 A 59039637 B	24-12-1981 24-12-1981 20-01-1982 25-06-1985 14-04-1982 25-09-1984

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demanc rnationale No PCT/FR2004/050745

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 F17C3/06				
Selon la cla	ssification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classific	ation nationale et la CIB		
B. DOMAIN	NES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE			
Documentat CIB 7	ion minimale consultée (système de classification suivi des symboles c F17C	de classement)		
Documentat	ion consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où	cas documents relèvent des domaines s	ur lesquels a porté la recharche	
Documenta	ion consumer danc que la documentation minimale dans la mesure ou	ces deciments toleron des domaines s	ar residence a porte la reciterorie	
Base de dor	nnées électronique consultée au cours de la recherche internationale (r	nom de la base de données, et si réalisab	le, termes de recherche utilisés)	
EPO-In	ternal, WPI Data			
C. DOCUM	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication d	des passages pertinents	no. des revendications visées	
X	NL 1 018 316 C (KEMA NV) 13 janvier 2003 (2003-01-13)		1-6,8,9	
Α	le document en entier		7	
Α	US 4 386 309 A (PESCHKA WALTER) 31 mai 1983 (1983-05-31)			
Voir	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Y Les documents de familles de bre	vots cont indiqués on annovo	
	as suite du cadre o pour la firi de la liste des décuments	Les documents de familles de bre	vets som malques en annexe	
_	s spéciales de documents cités:  "Tent définissant l'état général de la technique, non	document ultérieur publié après la date date de priorité et n'appartenenant pa	ıs à l'état de la	
'E' docume	léré comme particulièrement pertinent ent antérieur, mais publié à la date de dépôt international	technique pertinent, mais cité pour co ou la théorie constituant la base de l'i (* document particulièrement pertinent; l'	nvention	
"L" docume	es certe date	être considérée comme nouvelle ou c inventive par rapport au document co	omme impliquant une activité nsidéré isolément	
autre d	ś ou cité pour déterminer la date de publication d'une "Y citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) ent se référant à une divulgation orale. à un usage. à	document particulièrement pertinent; l'i ne peut être considérée comme impli- lorsque le document est associé à un	quant une activité inventive	
une ex	cposition ou tous autres moyens ent publié avant la date de dépôt international, mais	documents de même nature, cette co pour une personne du métier	mbinaison étant évidente	
postér		document qui fait partie de la même fa  Date d'expédition du présent rapport d		
·	1 avril 2005	21/04/2005		
Nom et adre	esse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé		
	Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk			
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Nicol, B		

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demand rnationale No
PCT/FR2004/050745

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
NL 1018316	С	13-01-2003	NL	1018316 C2	13-01-2003
US 4386309	A	31-05-1983	DE FR GB JP JP JP	3022802 A1 2485158 A1 2079429 A ,B 1270455 C 57061899 A 59039637 B	24-12-1981 24-12-1981 20-01-1982 25-06-1985 14-04-1982 25-09-1984